

セメント硬化体の細孔構造に及ぼす各種混和材の影響

愛知工業大学 工修 ○辛 軍青
愛知工業大学 正会員 博士(工学) 吳 承寧

Abstract : In this study, the hardened cement paste specimen was made by high-early-strength portland cement (HPC) mixed with blast furnace slag powders (BFS) and fly ash (FA) to investigate the pore size distribution were experimentally. As a result, compared to the case of using HPC only, when the combination with BFS and FA were used, it was confirmed that the total void volume is reduced significantly, the proportion of the fine voids is increased, and the microstructure of the paste is densified. And there is linear relation between natural logarithm of compressive strength of mortar and porosity in range of 0.006 ~ 10 μ m.

Key words : High-early-strength portland cement, Blast furnace slag, Fly ash, Pore size distribution

1. はじめに

高炉スラグ微粉末やフライアッシュなどのコンクリート混和材の利用促進は、資源の有効利用、CO₂排出量の削減および構造物の耐久性向上の観点から期待されている¹⁾。さらに、東日本大震災後の電力事情の変化により、国内の石炭火力発電が発電量全体に占める割合が2013年度で30%まで引き上げられ²⁾、石炭火力発電所から産出されるフライアッシュの有効利用が大きな課題となりつつある。

筆者らは、初期強度が要求されるプレストレストコンクリート部材や構造物を対象に、早強ポルトランドセメントの一部に高炉スラグ微粉末およびフライアッシュを併用した三成分結合材を使用することで、環境保全ならびにコンクリート構造物の耐久性向上を図る研究を行っている³⁾。これらの混和材を使用した場合は、混和材の種類や混入量、組合せによってコンクリートの性能が大きく変化し、コンクリートの強度および耐久性と密接な関係のある細孔構造特性の究明は極めて重要である。しかし、これに関する研究は、普通ポルトランドセメントと単一な混和材を用いた材料についてであるが⁴⁾、早強ポルトランドセメントと2種類の混和材を用いた材料について少ないのは現状である。

早強ポルトランドセメントは普通ポルトランドセメントに比べ、ユーライト (C₃S) 量が多く、粉末度が高いため、水和生成物である水酸化カルシウムがより早期に多く生成され、高炉スラグ微粉末の潜在水硬性またはフライアッシュのポゾラン反応を促進させることが考えられるが、コンクリートの細孔構造特性に及ぼす影響について必ずしも明確になっていない。特に、高炉スラグ微粉末6000とフライアッシュを併用する場合、または給熱促進養生を行われる場合には、コンクリートの細孔構造特性にどのような影響を与えることについて既往の研究はないため、検討する必要がある。

そこで本研究は、早強ポルトランドセメントを用いたコンクリート中のマトリックス部分であるセメント硬化体を対象とし、高炉スラグ微粉末とフライアッシュを単独使用または併用した配合の細孔径分布を実験的に調べ、混和材の種類などが細孔構造に及ぼす影響を検討した。

2. 試験概要

2.1 試験材料と配合

本研究の使用材料を表-1に示す。セメントは早強ポルトランドセメント (H) を使用し、混和材は2種類の高炉スラグ微粉末 4000 (B4)、6000 (B6) と、産地や粉末度などが異なる2種類のフライア

ッシュⅡ種 (F3, F4) を使用した。表-2 にセメント硬化体の配合一覧を示す。配合は水結合材比 W/B=50%, 40%, 30% の 3 種類とし、コンクリート配合から細骨材および粗骨材を除いたセメントペーストを使用した。配合ケースは、早強ポルトランドセメント単味のケース (H) , 高炉スラグ微粉末 6000 を 50%内割混合したケース (H+B6) , フライアッシュ F3 を 10%外割混合したケース (H+F3) , および各種の高炉スラグ微粉末とフライアッシュを併用したケース (H+B*F*) の 4 ケースとした。

表-1 使用材料一覧表

| 材料分類 | 種類 | 記号 | 特性値 |
|------|---------------|----|--|
| セメント | 早強ポルトランドセメント | H | 密度 3.14g/cm ³ , 比表面積 4,380cm ² /g |
| 混和材 | 高炉スラグ微粉末 4000 | B4 | 密度 2.88g/cm ³ , 比表面積 4,060cm ² /g |
| | 高炉スラグ微粉末 6000 | B6 | 密度 2.88g/cm ³ , 比表面積 6,290cm ² /g |
| | フライアッシュ(Ⅱ種) | F3 | 密度 2.28g/cm ³ , SiO ₂ 57.8%, ig-loss2.5%, 比表面積 3,550cm ² /g 活性度指数: 83(28日), 103(91日) |
| | | F4 | 密度 2.30g/cm ³ , SiO ₂ 53.7%, ig-loss2.0%, 比表面積 4,550cm ² /g 活性度指数: 83(28日), 107(91日) |

2.2 試験方法

(1) 供試体作製と養生

セメント硬化体は、室温約 25℃ の環境で容量 1 リットルのモルタルミキサーを使用し 90 秒の練混ぜを行い、φ50mm × h100mm の円柱供試体を成形した。

W/B=50%と 40%の配合の供試体は、現場打ちの構造物に使用することを想定し、打ち込んだ後に速やかに室温 20℃の封かん養生を行い翌日脱枠した。また、W/B=30%の配合は工場製作のプレキャスト部材に使用することを想定し、初期強度を得るために養生槽で最高温度 50℃の給熱促進養生を行い、その後に脱枠した。養生槽内の温度は、前置きを 3 時間、50℃までの温度上昇を 2 時間、50℃保持を 6 時間、25℃までの温度降下を 2 時間、計 13 時間と

表-2 配合一覧表

| 水結合材比 W/B (%) | 各配合の記号 | 単量 (kg/m ³) | | | | | |
|---------------|--------|-------------------------|------|----------|-----|---------|-----|
| | | 水 | セメント | 高炉スラグ微粉末 | | フライアッシュ | |
| | | W | H | B4 | B6 | F3 | F4 |
| 50% | H | 611 | 1222 | — | — | — | — |
| | H+B6 | 601 | 601 | — | 601 | — | — |
| | H+F3 | 578 | 1156 | — | — | 116 | — |
| | H+B4F3 | 570 | 570 | 570 | — | 114 | — |
| | H+B6F3 | 570 | 570 | — | 570 | 114 | — |
| | H+B6F4 | 570 | 570 | — | 570 | — | 114 |
| 40% | H | 556 | 1390 | — | — | — | — |
| | H+B6 | 547 | 684 | — | 684 | — | — |
| | H+F3 | 523 | 1308 | — | — | 131 | — |
| | H+B4F3 | 515 | 644 | 644 | — | 129 | — |
| | H+B6F3 | 515 | 644 | — | 644 | 129 | — |
| | H+B6F4 | 515 | 644 | — | 644 | — | 129 |
| 30% | H | 485 | 1617 | — | — | — | — |
| | H+B6 | 475 | 792 | — | 792 | — | — |
| | H+F3 | 451 | 1503 | — | — | 150 | — |
| | H+B4F3 | 443 | 738 | 738 | — | 148 | — |
| | H+B6F3 | 443 | 738 | — | 738 | 148 | — |
| | H+B6F4 | 443 | 738 | — | 738 | — | 148 |

設定し、養生期間中の相対湿度を常に飽和状態になるように設定した。いずれのケースにおいても、翌日に 20℃の室内で脱枠し、所定の材齢まで 20℃の水中養生を実施した。

(2) 細孔径分布の試験

細孔径分布測定は、Micromeritics 社製水銀圧入式ポロシメーターにより最大圧力 228MPa, 測定細孔径 0.0055 μm まで測定を行った。サンプル試料は、円柱供試体を所定材齢まで養生を行った後、供試体の高さ方向中段の部分 (高さ 1/4~3/4) の断面中心部からダイヤモンドカッターにて切断し採取した (図-1)。試料は、直径 2.5mm~5.0mm の粒状に粉碎し、アセトンで洗浄および水和停止した後に 40℃乾燥したものを使用した。測定の実施材齢は 1 日 (W/B=30%のみ) , 28 日および 1 年とした。

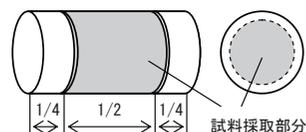


図-1 サンプル試料採取のイメージ図

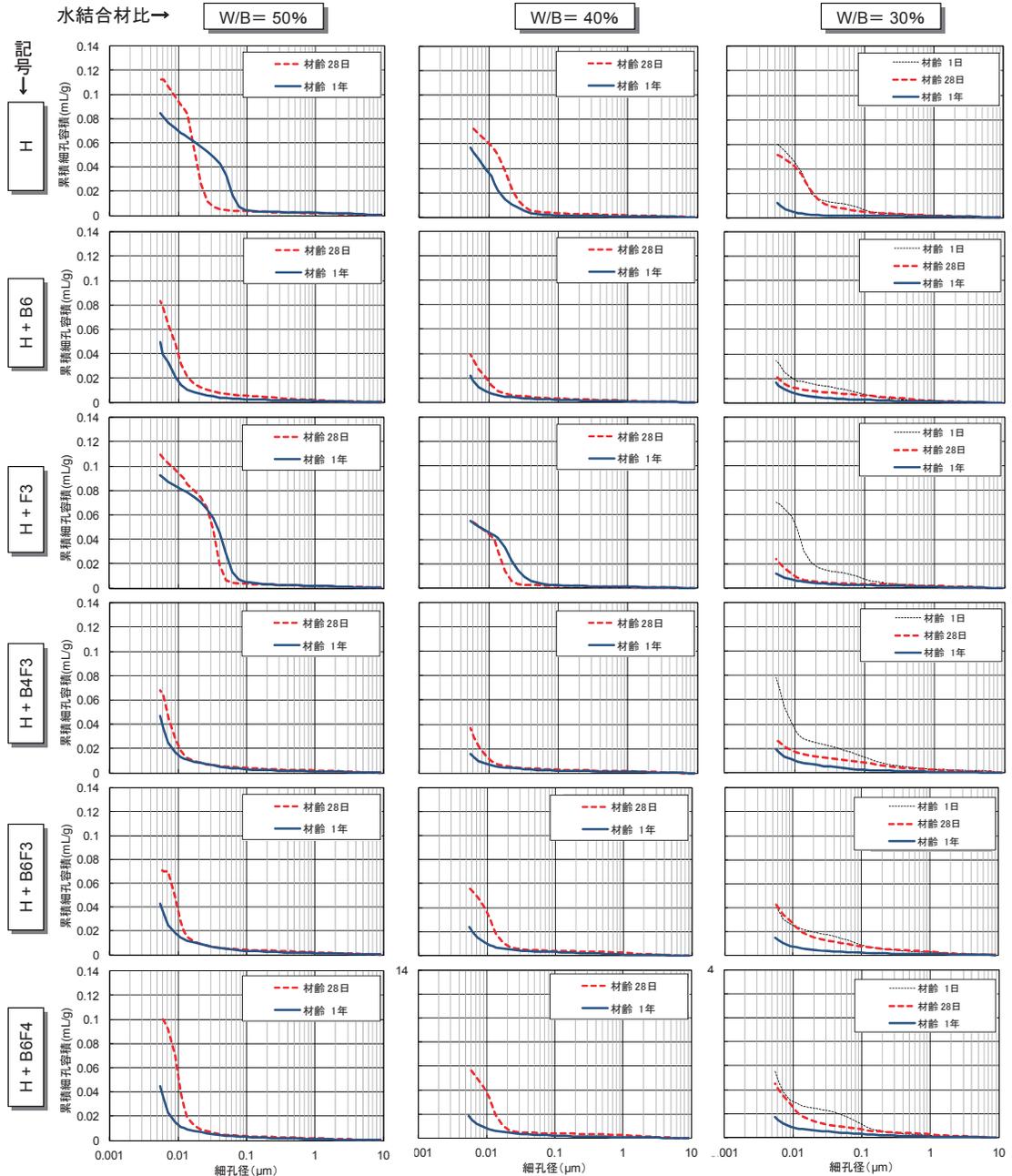


図-2 各配合ごとの細孔径分布の試験結果

3. 試験結果

3.1 各配合のセメント硬化体の細孔径分布

各配合のセメント硬化体の細孔径分布について、 $10\mu\text{m}$ 以下のデータを集計した測定結果を図-2に示す。W/B=50%、40%の配合は材齢28日、1年の試験結果であり、給熱促進養生を行ったW/B=30%の配合は材齢1日、28日および1年の結果である。

各配合の細孔分布は早強ポルトランドセメントを使用した特徴として微小径の細孔が中心であり、W/Bが小さくなるほど累積細孔容積量が減少し、内部構造がより緻密になった。また、材齢の経過と

ともに累積細孔容積量が減少し、水和反応が進行したことで内部空隙が水和生成物で充填されたと推察される。なお、材齢 28 日に比べ材齢 1 年後のグラフは、早強単味 (H) とフライアッシュ混合 (H+F3) の一部のデータを除いて累積細孔容積量が減少しているから、混和材を使用した配合は長期にわたって内部組織を緻密化させたことが確認された。

3.2 混和材種別が細孔構造に対する影響

以下に、細孔径の測定結果を $0.006\mu\text{m}\sim 0.02\mu\text{m}$, $0.02\mu\text{m}\sim 0.05\mu\text{m}$, $0.05\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$, $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ の 4 区分に分けて累積細孔容積を表示し、各種混和材が細孔構造に及ぼす影響を検討した。

図-3 には、水結合材比 W/B ごとに、早強単味、混和材として高炉スラグ微粉末とフライアッシュを単独使用または併用した配合の累積細孔容積の試験結果を示す。

高炉スラグ微粉末を単独使用 (H+B6), またはフライアッシュと併用した場合 (H+B6F3) は、早強単味 (H) の配合と比べ全空隙量が大幅に減少し、 $0.02\mu\text{m}$ 以下の微細な空隙の割合が増加した結果となり、高炉スラグ微粉末の混合によりセメント硬化体の組織が緻密化していることが確認された。この傾向は特に材齢 1 年の試験結果で顕著であり、その中でも、高炉スラグ微粉末とフライアッシュを併用した H+B6F3 は最も優れた緻密性を示した。

これに対して、フライアッシュを単独で使用した配合 (H+F3) は早強単味 (H) より材齢 1 日のデータに全空隙量が多く、W/B=50%のように材齢 28 日に $0.02\sim 0.05\mu\text{m}$ の微細な空隙の割合が高くなるケースもあった。この原因はフライアッシュのポズラン反応が遅いためと考えられる。しかし、給熱促進養生を行った W/B=30%の H+F3 配合は、材齢 28 日以降の全空隙量が H に比べて約半分となった。フライアッシュのポズラン反応を促進させる対策として、給熱養生の有効性が示された。

また、本研究の各配合では、 $0.05\mu\text{m}$ 以上の粗大な空隙は少なく、配合 H および H+F3 以外は材齢 1 年の測定結果からほとんど確認されなくなった。

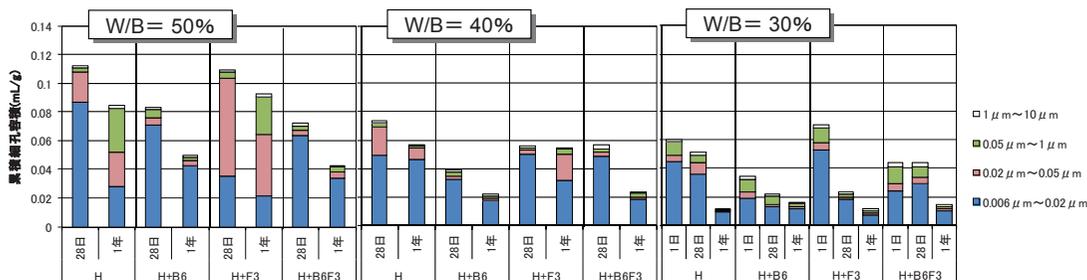


図-3 各種の混和材を使用した場合の細孔分布

3.3 高炉スラグ微粉末の粉末度が細孔構造に対する影響

図-4 に、早強ポルトランドセメントの 50%を 2 種類の高炉スラグ微粉末に置換し、更にフライアッシュを 10%外割混合した配合 (H+B4F3, H+B6F3) の累積細孔容積の試験結果を示す。

高炉スラグ微粉末を混合したことで、材料の比表面積の相違によらず、全空隙の減少とともに $0.02\mu\text{m}$ 以下の微細な空隙の割合が増加し、セメント硬化体の内部組織が緻密化したことが確認された。この優位性は標準養生を行った W/B=50%, 40%の配合では全材齢にわたって示されているが、給熱促進養生を行った W/B=30%の配合では 1 年の長期材齢に顕著であった。

一方、給熱促進養生を行った W/B=30%配合の中、高炉スラグ微粉末 4000 を使用した配合 (H+B4F3) は材齢 1 日の全空隙量が多く見られた。これは、高炉スラグ微粉末 4000 は比較的比表面積が小さいため、若材齢時に高炉スラグ微粉末の水和反応が遅れて、組織の緻密化に寄与しなかったと考えられる。

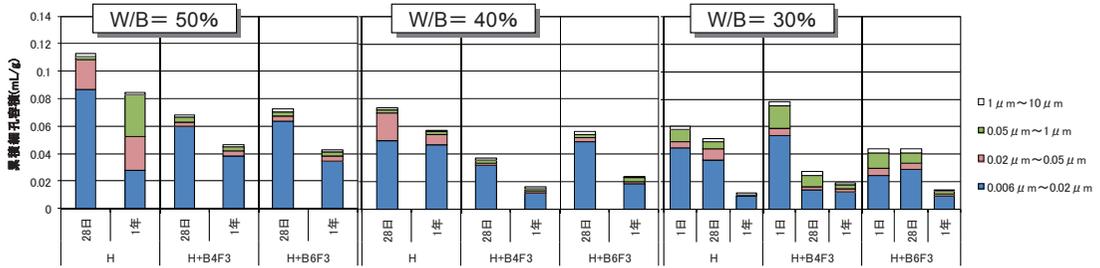


図-4 各種の高炉スラグ微粉末を使用した場合の細孔分布

3.4 フライアッシュの粉末度が細孔構造に対する影響

フライアッシュの比表面積が $3,550\text{cm}^2/\text{g}$ の配合 (H+B6F3) と $4,550\text{cm}^2/\text{g}$ の配合 (H+B6F4) の累積細孔容積の試験結果を図-5に示す。

W/B=50%, 40%の配合では、比表面積が大きいフライアッシュを使用したH+B6F4はH+B6F3より材齢1年の全空隙量が若干増加した傾向があるが、 $0.02\mu\text{m}$ 以下の微細な空隙の割合が高くなった。一方、W/B=30%の配合では、両者の明確な差異が見られなかった。

フライアッシュの比表面積が大きいほど、ポズラン反応の促進およびフィラー効果により水和生成物の組織構造が緻密になるとされるが、本研究において、2種類のフライアッシュの活性度指数は大きな差異がないことや比較的混入量が少ないことから、比表面積が $1,000\text{cm}^2/\text{g}$ の違いがあるものの、高い粉末度のものであっても組織構造の緻密化に対する寄与度は必ずしも高いと言えないことが示されていた。

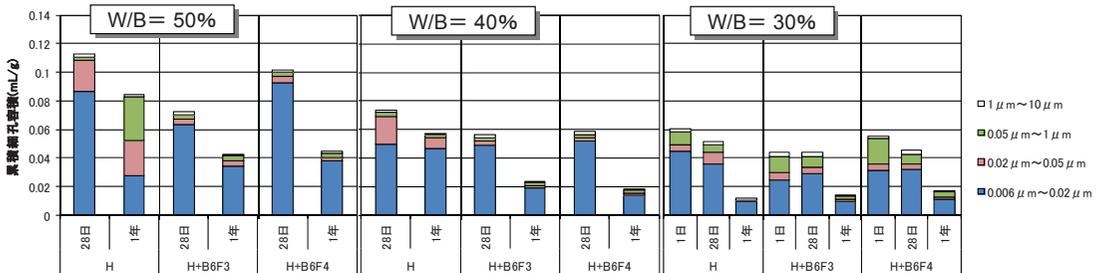


図-5 各種フライアッシュを使用した場合の細孔分布

4. 細孔空隙率と圧縮強度の関係

細孔空隙率 (空隙容積/試料容積) と圧縮強度の自然対数値との関係について、早強単味 (H), 混和材単独使用 (H+B6, H+F3) および併用 (H+BF) のケースを図-6に示す。

ここで、細孔空隙率は材齢1年の総細孔容積データ ($0.006\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$) を使用し計算した。また、圧縮強度はセメントペースト供試体と同時に作られたモルタル供試体の長期材齢の試験結果⁴⁾を用い、自然対数値を算出した。

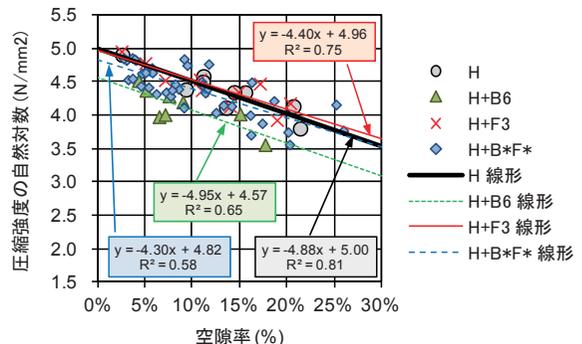


図-6 細孔空隙率と圧縮強度の関係

既往の研究では、総細孔空隙量とコンクリートの圧縮強度との関係には相関性があると報告されている⁵⁾。本研究においても、早強単味 (H) 配合の総細孔空隙量は圧縮強度と相関性を示しており、混和材単独使用 (H+B6, H+F3) および 2 種類の混和材併用 (H+BF) の配合は相関係数が若干低下したものの、早強単味 (H) 配合の直線勾配に近似しており、硬化体の空隙量より圧縮強度を推定する可能性が示唆された。

5. まとめ

早強ポルトランドセメントを用いたセメント硬化体の細孔構造に及ぼす各種混和材の影響について、本研究の試験範囲内において得られた知見を以下に示す。

- (1) 本研究で用いた配合条件では、早強ポルトランドセメントを使用した特徴として細孔分布は微小径の細孔が中心であり、混和材の混合が長期にわたってセメント硬化体の内部組織を緻密化させることが確認された。
- (2) 高炉スラグ微粉末で 50%置換または 10%のフライアッシュと併用した場合は、早強単味の配合と比べ全空隙量が大幅に減少し、 $0.02\mu\text{m}$ 以下の微細な空隙の割合が増加したことが確認された。その中でも、高炉スラグ微粉末とフライアッシュを併用した配合は最も優れた緻密性を示した。
- (3) フライアッシュを単独混入した配合は、ポゾラン反応が遅れることにより初期材齢を中心に全空隙量が多くなった。ただし、給熱促進養生を行った配合では、フライアッシュのポゾラン反応が促進され、全空隙量が低下する。
- (4) 各種の高炉スラグ微粉末を混入した配合では、粉末度の違いによらず全空隙の減少とともに $0.02\mu\text{m}$ 以下の微細な空隙の割合が増加し、セメント硬化体の内部組織が緻密化したことが確認された。
- (5) 各種フライアッシュの細孔径分布を比較した結果、フライアッシュの混入は、粉末度に対応した組織の緻密化効果が限定的であった。
- (6) $0.006\sim 10\mu\text{m}$ の範囲において総細孔空隙率と圧縮強度 (自然対数値) との相関性が示された。

謝辞

本研究の一部は、平成 24 年度文部科学省私立大学等研究設備整備費等補助金によって設置された設備を使用しました。また、実験の遂行にあたり、愛知工業大学卒業生の菅澤輝仁氏、廣瀬雅和氏にご協力いただきました。ここで感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 例えば、後藤剣也、石井 豪、辛 軍青、大村一馬：高炉スラグ微粉末を適用した橋梁における長期耐久性について、社団法人プレストレストコンクリート工学会第 21 回シンポジウム論文集、pp. 93-96, 2012. 10
- 2) 経済産業省：平成 25 年度エネルギーに関する年次報告 (エネルギー白書 2014) , pp. 18, 2014. 6
- 3) 辛 軍青、呉 承寧：高炉スラグ微粉末とフライアッシュを併用したモルタルに関する基礎研究、プレストレストコンクリート工学会第 23 回シンポジウム論文集、pp. 275-280, 2014. 10
- 4) 例えば、杉 大樹・塚越雅幸・上田隆雄：フライアッシュ及び高炉スラグ微粉末を使用したプレキャストコンクリート部材の長期耐久性と微細構造、コンクリート工学年次論文集, Vol. 35, No. 1, pp. 763-768, 2013. 6
- 5) 例えば、杉山 央、梶田佳寛：セメントの水和反応および微細組織形成に及ぼす初期高温履歴の影響、セメント・コンクリート論文集, Vol. 54, pp. 638-645, 2001. 1